

MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):

(19)【発行国】

日本国特許庁 (JP)

(19)[ISSUING COUNTRY]

Japan Patent Office (JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報 (A)

(12)[GAZETTE CATEGORY]

Laid-open Kokai Patent (A)

(11)【公開番号】

特

開

(11)[KOKAI NUMBER]

Unexamined

Japanese

Patent

2000-108289(P2000-108289A)

2000-108289(P2000-108289A)

(43)【公開日】

平成12年4月18日 (2000.4.18)

(43)[DATE OF FIRST PUBLICATION]

April 18, Heisei 12 (2000.4.18)

(54)【発明の名称】

繊維積層体の製造方法及びそれ
により得られる合成皮革

(54)[TITLE OF THE INVENTION]

Manufacturing method and synthetic leather
thereby obtained of fiber laminated body

(51)【国際特許分類第7版】

B32B 27/40

7/12

27/12

C09J175/04

D06N 3/14

(51)[IPC INT. CL. 7]

B32B 27/40

7/12

27/12

C09J175/04

D06N 3/14

【FI】

B32B 27/40

7/12

27/12

C09J175/04

D06N 3/14

[FI]

B32B 27/40

7/12

27/12

C09J175/04

D06N 3/14

【審査請求】 未請求

[REQUEST FOR EXAMINATION] No

【請求項の数】 6

[NUMBER OF CLAIMS] 6

【出願形態】 OL

[FORM OF APPLICATION] Electronic

【全頁数】 7

[NUMBER OF PAGES] 7

(21) 【出願番号】

(21)[APPLICATION NUMBER]

特願平 10-288166

Japanese Patent Application Heisei 10-288166

(22) 【出願日】

(22)[DATE OF FILING]

平成10年10月9日 (1998. 10.9)
8. 10. 9)

(71) 【出願人】

(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]

【識別番号】

[ID CODE]

000002886

000002886

【氏名又は名称】

[NAME OR APPELLATION]

大日本インキ化学工業株式会社 Dainippon Ink & Chemicals Industries

【住所又は居所】

[ADDRESS OR DOMICILE]

(72) 【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】

[NAME OR APPELLATION]

竹田 伸吾

Shingo Takeda

【住所又は居所】

[ADDRESS OR DOMICILE]

(72) 【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】

竹内 秀行

[NAME OR APPELLATION]

Hideyuki Takeuchi

【住所又は居所】

[ADDRESS OR DOMICILE]

(72) 【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】

山田 勉

[NAME OR APPELLATION]

Tsutomu Yamada

【住所又は居所】

[ADDRESS OR DOMICILE]

(72) 【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】

玉木 淑文

[NAME OR APPELLATION]

Tamaki Yoshifumi

【住所又は居所】

[ADDRESS OR DOMICILE]

(74) 【代理人】

(74)[AGENT]

【識別番号】

100088764

[ID CODE]

100088764

【弁理士】

[PATENT ATTORNEY]

【氏名又は名称】

高橋 勝利

[NAME OR APPELLATION]

Katsutoshi Takahashi

【テーマコード (参考)】

4F055

4F100

[THEME CODE (REFERENCE)]

4F055

4F100



4J040

4J040

【F ターム (参考)】

[F TERM (REFERENCE)]

4F055 AA01 BA12 EA03 EA04 EA05 EA06 EA07 EA24 FA16 GA02 GA04
 4F100 AK01A AK41 AK48 AK51A AK51C BA03 BA07
 BA10A BA10B CB00 DG01B EH461 EJ861 GB90 JB05C JK06 JK14 JL11C
 4J040 EF001 EF101 EF281 JA03 LA01 LA06 LA08 LA11
 MA10 MB02 MB03 NA08 PA30

(57) 【要約】

(57)[ABSTRACT OF THE DISCLOSURE]

【課題】

本発明の目的は、水性ポリウレタン樹脂系接着剤を用いる表面外観（表皮層の外観）、風合、接着強度に優れた有機溶媒を全く含まない、あるいはほとんど含まない繊維積層体の製造方法及びそれにより得られる合成皮革にある。

[SUBJECT OF THE INVENTION]

Objective of the invention is in manufacturing method and synthetic leather thereby obtained of fiber laminated body which does not contain at all organic solvent excellent in surface appearance (appearance of epidermis layer) and texture which use water-based polyurethane resin-based adhesive, and adhesive strength, or hardly contains it.

【解決手段】

本発明は、合成樹脂フィルムと繊維基材とを水性ポリウレタン樹脂系接着剤を用いてドライラミネート法により接着加工することを特徴とする繊維積層体の製造方法及びそれにより得られる合成皮革に関する。

[PROBLEM TO BE SOLVED]

This invention carries out bond machining of synthetic-resin film and the fiber base by the dry-laminate method using water-based polyurethane resin-based adhesive. It is related with manufacturing method and synthetic leather thereby obtained of fiber laminated body characterized by the

る請求項 1 記載の繊維積層体の製造方法。

Manufacturing method of fiber laminated body of Claim 1 characterized by the above-mentioned.

【請求項 5】

乾燥処理が、雰囲気温度 60 ～ 150℃であることを特徴とする請求項 2 記載の繊維積層体の製造方法。

[CLAIM 5]

Drying process is 60 - 150 degrees C of atmospheric temperatures.

Manufacturing method of fiber laminated body of Claim 2 characterized by the above-mentioned.

【請求項 6】

請求項 1 記載の繊維積層体の製造方法により得られることを特徴とする合成皮革。

[CLAIM 6]

It is obtained by manufacturing method of fiber laminated body of Claim 1.

Synthetic leather characterized by the above-mentioned.

【発明の詳細な説明】

[DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION]

【0001】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、水性ポリウレタン樹脂系接着剤を用いた表面状態、剥離強度、風合に優れた繊維積層体の製造方法及びそれにより得られる合成皮革に関する。

[TECHNICAL FIELD OF THE INVENTION]

This invention relates to manufacturing method and synthetic leather thereby obtained of fiber laminated body excellent in surface state which used water-based polyurethane resin-based adhesive, peeling_strength, and texture.

【0002】

[0002]

【従来の技術】

従来の繊維積層体、例えば合成皮革の製造方法は、ポリウレタン樹脂の有機溶媒溶液を離型紙

[PRIOR ART]

Fiber laminated body of past, for example, manufacturing method of synthetic leather, after applying and drying organic-solvent solution of

上に塗布して乾燥させて表皮層を形成した後、その表皮層上にポリウレタン樹脂の有機溶媒溶液に架橋剤を配合した接着剤を塗布して接着剤層を形成させ、直ちに繊維基材と貼り合わせるウェットラミネート法、あるいは該接着剤層を一旦乾燥させた後に繊維基材と貼り合わせるドライラミネート法のいずれかの方法により製造されている。

【0003】

この製造方法で使用するポリウレタン樹脂の有機溶媒は、通常数種類混合して用いられるため、乾燥工程で揮散した有機溶媒の回収は極めて困難であり、ほとんど大気中に放出されてきたのが現状である。また、有機溶媒が揮発するため作業環境も良好でなく、作業者の健康が懸念される。加工装置も防爆仕様が要求されるため、装置の価格が高くなるという問題がある。さらに沸点の高い有機溶媒、例えばDMF（N，N-ジメチルフォルムアミド）が用いられることもあるが、この場合は沸点の高い有機溶媒が乾燥後も一部合成皮革の中に残留し、その毒性が問題となっている。

【0004】

polyurethane resin in release paper and forming epidermis layer, on the same epidermis layer, it applies adhesive which mixed crosslinker with organic-solvent solution of polyurethane resin, and forms adhesive layer.

The wet laminating method which bonds with fiber base immediately, or after drying this adhesive layer, bonds with fiber base, it manufactures by method in any one of the dry-laminate methods.

[0003]

Since organic solvent of polyurethane resin used with this manufacturing method is usually mixed in some numbers and is used, recovery of organic solvent vaporized with drying process is very difficult.

Present condition is that almost has been discharged into atmospheric air.

Moreover, since organic solvent volatilizes, work environment is not good, either, and we are concerned about operator's health.

Since explosion-proof specification is demanded, processing apparatus also has problem that price of apparatus becomes higher.

Furthermore, high organic solvent of boiling point, for example, DMF, (N,N-dimethyl formamide) may be used.

However, also in a part of after drying, high organic solvent of boiling point remains in synthetic leather in this case, and that toxicity poses problem.

[0004]



これらの問題を解決すべく、使用するポリウレタン樹脂を有機溶媒溶液のタイプから水性タイプに移行すべく種々の研究がなされているが、いまだ満足すべき外観と物性を有した合成皮革は得られていない。この理由として、通常行われている水性ポリウレタン樹脂に架橋剤を配合して増粘させた後に塗布しラミネートさせるウェットラミネート法では、(1)一定の圧力でラミネートした場合、溶剤系と比較して、繊維基材に接着剤が浸透し易いあるいは基材の横にはみ出し易い。(2)乾燥性が遅く、また蒸発させた水蒸気が表皮層と離型紙の間に移行し、一部表皮層の浮きが生じる等の問題があり、最終的に得られる合成皮革の表面外観(表皮層の外観)、風合、接着強度等の品質が不良となる問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、水性ポリウレタン樹脂系接着剤を用いる表面外観(表皮層の外観)、風合、接着強度に優れた有機溶媒を全く含まない、あるいはほとんど含まない繊維積層体の製造方法及びそれにより得られる合成皮革

Various research is made that it should move polyurethane resin to be used to water-based type from type of organic-solvent solution that it should solve these problems.

However, synthetic leather with appearance and physical property which should still be satisfied is not obtained.

As this reason, usually, it is with the wet laminating method which it applies and laminates after letting water-based polyurethane resin currently performed mix and increase crosslinker, (1)

When laminated by fixed pressure, compared with solvent base, adhesive tends to osmose fiber base, or tends to overflow beside base.

(2) Dryability is late and evaporated water vapor moves between epidermis layer and release paper, there are problems, like float of epidermis layer arises in part.

There was problem from which quality, such as surface appearance (appearance of epidermis layer) of synthetic leather eventually obtained, texture, and adhesive strength, becomes unsatisfactory.

[0005]

[PROBLEM TO BE SOLVED BY THE INVENTION]

Objective of the invention is providing manufacturing method and synthetic leather thereby obtained of fiber laminated body which does not contain at all organic solvent excellent in surface appearance (appearance of epidermis layer) and texture which use water-based polyurethane resin-based

を提供することにある。

adhesive, and adhesive strength, or hardly contains it.

【0006】

[0006]

【課題を解決するための手段】

[MEANS TO SOLVE THE PROBLEM]

本発明者らは、上記課題を解決する為、繊維積層体の製造方法について鋭意研究の結果、本発明を完成するに至ったものである。

Present inventors came to perfect this invention about manufacturing method of fiber laminated body as a result of earnest research in order to solve the above-mentioned problem.

【0007】

[0007]

即ち、本発明は、合成樹脂フィルムと繊維基材とを水性ポリウレタン樹脂系接着剤を用いてドライラミネート法により接着加工することを特徴とする繊維積層体の製造方法、好ましくはドライラミネート法が、合成樹脂フィルムまたは繊維基材に水性ポリウレタン樹脂系接着剤を塗布した後、乾燥処理を行い、水性ポリウレタン樹脂系接着剤から水分を蒸発させた後、直ちに合成樹脂フィルムと接着基材を貼り合わせて接着することを、好ましくは合成樹脂フィルムがポリウレタン樹脂であること、好ましくは水性ポリウレタン樹脂系接着剤が、水性ポリウレタン樹脂とポリイソシアネート化合物とを必須成分とすること、好ましくは乾燥処理が、雰囲気温度60～150℃であること、を特徴とする繊維積層体の製造

That is, this invention carries out bond machining of synthetic-resin film and the fiber base by the dry-laminate method using water-based polyurethane resin-based adhesive.

Manufacturing method of fiber laminated body characterized by the above-mentioned, after the dry-laminate method preferably applies water-based polyurethane resin-based adhesive to synthetic-resin film or fiber base, performs drying process, after evaporating water component from water-based polyurethane resin-based adhesive, bonding and attaching synthetic-resin film and bond base immediately, preferably it is that synthetic-resin film is polyurethane resin, preferably it is that water-based polyurethane resin-based adhesive has water-based polyurethane resin, and polyisocyanate compound as an essential component, preferably drying process is 60 - 150 degrees C of atmospheric temperatures.

It provides manufacturing method of fiber

方法及びそれによって得られる合成皮革を提供するものである。

laminated body characterized by the above-mentioned, and synthetic leather obtained by it.

【0008】**[0008]****【発明の実施の形態】****[EMBODIMENT OF THE INVENTION]**

本発明で用いられる合成樹脂フィルムとは、一般の合成樹脂より形成されるフィルムで特に限定されるものではないが、例えばポリウレタン樹脂フィルム、フッ素樹脂フィルム、ポリエステル樹脂フィルム、エチレン酢ビ樹脂フィルム、オレフィン樹脂フィルム等が挙げられる。合成皮革を作成する場合には、ポリウレタン樹脂の有機溶媒溶液あるいは水分散液にて形成されたフィルムであり、ポリウレタン樹脂の組成は特に限定されない。好ましくは水系ポリウレタン樹脂で得られる合成樹脂フィルムである。かかる合成樹脂フィルムの厚みは、好ましくは5～100 μ m、より好ましくは5～50 μ mである。

Although not limited in particular with film formed from synthetic resin with common synthetic-resin film used by this invention, polyurethane-resin film, fluororesin film, polyester-resin film, ethylene vinyl-acetate resin film, olefine-resin film, etc. are mentioned, for example.

When making synthetic leather, it is film formed in organic-solvent solution or aqueous dispersion of polyurethane resin.

Composition in particular of polyurethane resin is not limited.

Preferably it is synthetic-resin film obtained by water-based-polyurethane resin. Thickness of this synthetic-resin film, preferably it is 5 to 100 micrometer, more preferably, it is 5 to 50 micrometer.

【0009】**[0009]**

本発明で用いられる繊維基材とは、一般に用いられる繊維基材であれば全て特に制限なく使用することができる。その材質は、例えば、ポリアミド、ポリエステル、ポリアクリルなどの合成繊維およびこれらの改良繊維；

If fiber base used by this invention is fiber base generally used, particularly it can use all that there is nothing limited.

The same material is synthetic fiber, such as polyamide, polyester, and polyacryl, and these improvement fiber.;

Natural fiber, such as sheep wool, silk, cotton,

羊毛、絹、木綿、麻などの天然繊維；アセテート、レーヨンなどの半合成繊維など、あるいはこれらの混用繊維からなる織編布、不織布等の繊維シート状物が挙げられる。更に、これら繊維シート状物に有機溶媒系あるいは水性ポリウレタン樹脂がコーティング加工(発泡コーティングも含む)あるいは含浸加工されてマイクロポーラスを形成したのもも挙げられ、本発明においては特に好ましくはマイクロポーラスを有する繊維シート状物である。本発明におけるマイクロポーラスとは、付着した樹脂中に均一な多数の孔が分散している状態を示す。尚、繊維の太さおよび形状は特に限定されず、極細繊維を用いることも可能である。例えば、極細繊維化に際して海島型、分割または剥離型、直紡型いずれの繊維を用いても良く、海島繊維を使用する場合、極細化方法としては海成分又は島成分をトルエン等の溶剤処理による溶解溶出法、アルカリ等による分解溶出法などが挙げられるが、極細化方法について特に限定されるものではない。更に、床革等の天然皮革素材を繊維基材に使用することもできる。

【0010】

本発明における水性ポリウレタ

and hemp;

Fiber-sheet-like things which are made up of these mixed use fiber, such as semisynthetic fibers, such as acetate and rayon, such as woven knitted fabric and nonwoven fabric, are mentioned.

Furthermore, organic-solvent type or water-based polyurethane resin is fiber-sheet-like thing which coating processing (it also includes foaming coating) or thing which impregnation machining was carried out and formed micro porousness is also mentioned to these fiber-sheet-like thing, and has micro porousness most preferably in this invention.

Micro porousness in this invention shows the state where hole of uniform many is dispersing in adhering resin.

In addition, in particular size and shape of fiber are not limited, but can also use ultra fine fiber.

For example, it is sea-island type in the case of ultra-fine-fiber-izing, partition or exfoliated type, direct-spun type which fiber it may use, when sea-island fiber is used, it is melting elution method according sea ingredient or island ingredient to solvent treatment of toluene etc. as the refinement method very much, degradation elution method by alkali etc. is mentioned.

However, it is not limited in particular about the ultra-fine-ized method.

Further, it can also use natural-leather raw materials, such as split leather, for fiber base.

[0010]

Water-based polyurethane resin-based



ン樹脂系接着剤は、本発明の目的である、乾燥後に比較的低温の雰囲気下においても十分な初期接着性を有し、かつラミネート後は溶剤系接着剤と同等の接着性能を発現させるために、好ましくは水性ポリウレタン樹脂とポリイソシアネート化合物とからなる。特に水性ポリウレタ

ン樹脂としては、好ましくはポリウレタン樹脂の軟化温度が80℃以下のものであり、かつ80℃におけるその熔融粘度が $10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下のものであり、かつ該ポリウレタン樹脂がポリイソシアネート化合物と反応して硬化した後の軟化温度が好ましくは120℃以上となるものである。

【0011】

かかるポリウレタン樹脂の軟化温度が80℃を越えた場合、あるいは80℃におけるその熔融粘度が $10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ を越えた場合は、合成樹脂フィルムと繊維基材とをラミネートして繊維積層体、特に合成皮革を製造する際に、接着剤層の粘着性が不足し、被着体である合成樹脂フィルムあるいは繊維基材に対する濡れ性が不足し、十分な初期接着性が得られない。更に好ましくは、ポリウレタン樹脂の軟化温度は50℃以下であり、かつ50℃でのその熔融粘度が10

adhesive in this invention is objective of the invention, in order that are after drying alike, and it may have sufficient initial-stage adhesion and after lamination may let adhesive ability equivalent to solvent-based adhesive express also in comparatively low temperature ambient atmosphere, preferably it is made up of water-based polyurethane resin and polyisocyanate compound.

Preferably particularly as a water-based polyurethane resin, softening temperature of polyurethane resin is 80 degrees C or less.

And the same melt viscosity in 80 degrees C is below $10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$.

Preferably softening temperature after polyurethane resin of parenthesis reacts with polyisocyanate compound and hardens becomes 120 degrees C or more.

[0011]

When softening temperature of this polyurethane resin exceeds 80 degrees C, or when the same melt viscosity in 80 degrees C exceeds $10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, synthetic-resin film and fiber base are laminated and fiber laminated body, especially synthetic leather are manufactured, the viscidities of adhesive layer run short, wettabilities with respect to synthetic-resin film which is adherend, or fiber base run short, and sufficient initial-stage adhesion is not acquired.

More preferably, softening temperature of polyurethane resin is 50 degrees C or less.

And the same melt viscosity in 50 degrees C is below $10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$.

$5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下である。

【0012】

本発明でいうところの軟化温度及び熔融粘度は、高化式フローテスターを使用して、荷重 10 kgf 、内径 1 mm かつ長さ 1 mm のオリフィスを使用し、昇温速度 $3^\circ\text{C}/\text{分}$ で測定した時の流動開始温度及び熔融粘度を指すものである。

[0012]

High chemical-formula flow tester is used for softening temperature and melt viscosity as used in the field of this invention, and orifice of load 10 kgf , internal diameter 1 mm , and length 1 mm is used for them, and they point out flow beginning temperature and melt viscosity when measuring with temperature increase rate of 3 degree-C/min .

【0013】

また本発明の水性ポリウレタン樹脂は、好ましくはポリウレタン樹脂の軟化温度が 80°C 以下で、かつ 80°C における熔融粘度が $10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下のものがあり、更にポリイソシアネート化合物と反応して硬化した後の軟化温度を好ましくは 120°C 以上とするために、ポリウレタン樹脂の分子中にイソシアネート基と反応し得る活性水素基を少なくとも2個以上含有するのが好ましく、かかる活性水素基1当量当たりの固形分重量としては、 $1,000 \sim 20,000$ である事が好ましい。活性水素基1当量当たりの固形分重量が $1,000$ 未満の場合は、合成樹脂フィルムや繊維基材に対する濡れ性は良くなるものの、繊維基材への浸透が起こり、また凝集力が低すぎて初期接着力、接着耐久性ともに不十分で

[0013]

Moreover, preferably softening temperature of polyurethane resin is 80 degrees C or less, and melt viscosity in 80 degrees C of water-based polyurethane resin of this invention is below $10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$.

Furthermore, in order to make softening temperature after reacting with polyisocyanate compound and hardening into 120 degrees C or more preferably, it is desirable to contain in molecule of polyurethane resin at least 2 or more of active-hydrogen group which can react with isocyanate group, and it is desirable as a solid-content weight per this active-hydrogen group 1 equivalent that it is $1,000\text{-}20,000$.

When solid-content weight per active-hydrogen group 1 equivalent is less than $1,000$, although wettability with respect to synthetic-resin film or fiber base becomes better, permeation in fiber base takes place, and cohesion is too low and initial-stage adhesive strength and bond durability are inadequate.

Most preferably, it is $1,500\text{-}15,000$.

ある。特に好ましくは、1, 500~15, 000である。

【0014】

本発明の水性ポリウレタン樹脂系接着剤を構成するポリイソシアネート化合物としては、ポリイソシアネート化合物単独、あるいはこれらのイソシアヌレート型あるいはビュレット型の少なくとも3官能以上のポリイソシアネート化合物、あるいは2官能以上のポリオール等の活性水素含有化合物との反応により得られる末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー等の実質的に疎水性のポリイソシアネート類；これらポリイソシアネート類に乳化剤を配合して水に分散できるようにしたもの；カルボキシル基含有化合物、スルホン酸基含有化合物、あるいはノニオン性基含有化合物をポリイソシアネート類に共重合して得られる自己乳化性の親水性ポリイソシアネート類；並びにこれらの混合物が挙げられる。

【0015】

かかるポリイソシアネート化合物は、最終的に得られる繊維積層体、特に合成皮革の耐湿熱性等の接着耐久性を発現するために、前記水性ポリウレタン樹脂との硬化により硬化後の軟化温度が120℃以上になるように

[0014]

As a polyisocyanate compound which comprises water-based polyurethane resin-based adhesive of this invention, polyisocyanate compound independence, such isocyanurate types, or burette types is substantially hydrophobic polyisocyanates, such as terminal isocyanate-group content urethane prepolymer obtained by reaction with active-hydrogen content compounds, such as polyisocyanate compound more than trifunctional, or polyol more than bifunction, at least;

Thing mixes emulsifier with these polyisocyanates and it enabled it to disperse in water;

Hydrophilic polyisocyanates of self-emulsifiability obtained by copolymerizing carboxyl group-containing compound and sulphonic-acid-group content compound or nonionic group content compound to polyisocyanates;

And these blends are mentioned.

[0015]

Since bond durability, such as the moisture and heat resistance of fiber laminated body eventually obtained, especially synthetic leather, is expressed, as for this polyisocyanate compound, it is desirable to mix so that softening temperature after hardening may become 120 degrees C or more according to

配合する事が望ましい。更に好ましくは140℃以上である事が望ましい。

hardening with said water-based polyurethane resin.

It is desirable that it is 140 degrees C or more preferably.

【0016】

かかる軟化温度にするための前記水性ポリウレタン樹脂とポリイソシアネート化合物との配合比は、100/1～100/30（固形分重量比）が好ましく、更には100/2～100/20（固形分重量比）が特に好ましい。

[0016]

Compounding ratio of said water-based polyurethane resin and polyisocyanate compound for making it this softening temperature, 100/1-100 / 30 (solid-content weight ratio) are desirable, furthermore, 100/2-100 / 20 (solid-content weight ratio) are especially preferable.

【0017】

本発明の水性ポリウレタン樹脂系接着剤には、本発明の効果を損なわない範囲において、水に加えてその他の水性分散体や水分散液、例えば酢ビ系、エチレン酢ビ系、アクリル系、アクリルスチレン系等のエマルジョン；スチレン・ブタジエン系、アクリロニトリル・ブタジエン系、アクリル・ブタジエン系等のラテックス；ポリエチレン系、ポリオレフィン系等のアイオノマー；ポリエステル、ポリウレタン、ポリエチレン、ポリアミド、エポキシ樹脂等の各種水性分散体、水分散液を併用してもよい。

[0017]

In range which does not impair effect of this invention in water-based polyurethane resin-based adhesive of this invention, it adds to water and they are emulsions, such as other aqueous dispersion, aqueous dispersion, for example, vinyl-acetate type, ethylene vinyl-acetate type, acrylic type, and acryl styrene type.;

Latexes, such as styrene butadiene type, acrylonitrile butadiene type, and acryl butadiene type;

Ionomers, such as polyethylene type and polyolefin type;

It may use together various aqueous dispersions, such as polyester, polyurethane, polyethylene, polyamide, and epoxy resin, and aqueous dispersion.

【0018】

また、各種添加剤を添加するこ

[0018]

Moreover, it can also add various additive

ともでき、例えば、ジブチル錫ラウレート等のウレタン化触媒；酸化防止剤、耐光安定剤、紫外線吸収剤等の各種安定剤；フッ素系、アセチレングリコール系、あるいはシリコン系の各種レベリング剤；鉱物油系、シリコン系等の消泡剤、可塑剤、粘着付与性樹脂、顔料等の着色剤、可使時間延長剤等を配合して使用することもできる。

agents, for example, is urethanaized catalyst of dibutyl tin laurate etc.; Various stabilizers, such as antioxidant, light-resistant stabilizer, and ultraviolet absorber; Various leveling agents of fluorine type, acetylene glycol type, or silicone type; It can also use it, being able to mix tinction, such as antifoamers, such as straight-mineral-oil type and silicone type, plasticizer, adhesion providing property resin, and pigment, pot-life-extending agent, etc.

【0019】

更に、本発明の水性ポリウレタン樹脂系接着剤は、必要に応じてアルカリ増粘型あるいはウレタン系、ポリエーテル系等の会合型等の各種増粘剤を配合して、各種塗工方法に応じた粘度に調整して使用される。

[0019]

Furthermore, water-based polyurethane resin-based adhesive of this invention mixes various thickeners, such as associated types, such as alkali viscosifying type or urethane type, and polyether type, as required, and is used, adjusting to viscosity according to the various coating method.

【0020】

本発明におけるドライラミネート法とは、合成樹脂フィルムまたは繊維基材に水性ポリウレタン樹脂系接着剤を塗布した後、乾燥処理を行い、水性ポリウレタン樹脂系接着剤から水分を蒸発させた後、直ちに合成樹脂フィルムと繊維基材を貼り合わせて接着することをいう。

[0020]

After the dry-laminate method in this invention performs drying process after applying water-based polyurethane resin-based adhesive to synthetic-resin film or fiber base, and it evaporates water component from water-based polyurethane resin-based adhesive, it means bonding synthetic-resin film and fiber base immediately, and attaching.

【0021】

本発明における繊維積層体とは、上記の合成樹脂フィルムと

[0021]

It is what bonded above-mentioned synthetic-resin film and above-mentioned fiber



繊維基材を前記接着剤により貼り合わせたもので、例えば合成皮革、透湿防水素材、クロス壁紙、カーテン、車輻内装材、パラグライダー・ヨット等のセール、テント、床材等が挙げられ、好ましくは合成皮革である。

base with said adhesive, for example, sails, such as synthetic leather, moisture-permeable waterproof raw material, cross wallpaper, curtain, vehicle interior material, and paraglider yacht, tent, flooring, etc. are mentioned, and, preferably fiber laminated body in this invention is synthetic leather.

【0022】

本発明における合成皮革とは、繊維積層体のうち、合成樹脂フィルムがポリウレタン樹脂フィルムで、接着剤がポリウレタン樹脂系接着剤からなるもので、繊維基材は上記の繊維基材であればいずれでも構わない。

[0022]

Synthetic-resin film of synthetic leather in this invention is polyurethane-resin film among fiber laminated bodies, and adhesive is made up of polyurethane resin-based adhesive.

As long as fiber base is the above-mentioned fiber base, any are sufficient as it.

【0023】

本発明の接着加工とは、ドライラミネート法である。即ち、該接着剤を該フィルム又は該基材に塗布し、乾燥し、貼り合わせ接着することである。

[0023]

Bond machining of this invention is the dry-laminate method.

That is, it is applying this adhesive to this film or this base, and drying and carrying out bonding bond.

【0024】

水性ポリウレタン樹脂系接着剤の塗布方法は、従来公知のいずれの方法でもよく、例えば、グラビアロール、リバースロール、ロッド、ナイフオーバーロール、スプレーなどによる塗布方法が挙げられるが、ナイフオーバーロールによる塗布が好ましく、塗布厚みは、乾燥後で5～100 μm となればよく、好ましくは5～50 μm である。また、

[0024]

Conventionally well-known any method is sufficient as coating method of water-based polyurethane resin-based adhesive, for example, coating method by photogravure roll, reverse roll, rod, knife over roll, spray, etc. is mentioned.

However, spreading with knife over roll is desirable, and, preferably spreading thickness is 5 to 50 micrometer that what is necessary is to just be set to 5 to 100 micrometer by after drying.

該接着剤の塗布面は、合成樹脂フィルムあるいは繊維基材のいずれでも構わないが、通常好ましくは、合成樹脂フィルム上に塗布される。

Moreover, any of synthetic-resin film or fiber base are sufficient as coated surface of this adhesive.

However, preferably it is usually applied on synthetic-resin film.

【0025】

水性ポリウレタン樹脂系接着剤の乾燥方法は、従来公知の乾燥方法であれば広く使用することができる。例えば、熱風乾燥機、赤外線照射式乾燥機、マイクロ波照射式乾燥機、あるいは、これらのうち少なくとも2種類以上を併用した乾燥装置等を挙げることができる。乾燥条件は、該水性ポリウレタン樹脂系接着剤中の水分が蒸発するのに必要な条件であれば特に限定はなく、一般に60～150℃で10秒～2分間程度乾燥される。ただし過乾燥は、合成樹脂フィルム、繊維基材、接着剤層の熱劣化、変質を起こすだけでなく、水性ポリウレタン樹脂とポリイソシアネート化合物の硬化反応を促進し接着不良を起こすため好ましくなく、また乾燥不足の場合には水分が十分に蒸発せず、表皮層の浮き、繊維基材への樹脂の浸透が大きく十分な接着力が得られない等の問題を引き起こす。乾燥条件は70～130℃で20秒～1分間程度の乾燥が好ましい。

[0025]

If it is conventionally well-known drying method, it can use widely drying method of water-based polyurethane resin-based adhesive.

For example, it can mention hot air dryer, infrared irradiation type drying machine, microwave irradiation type drying machine, or drying apparatus that used together at least 2 or more types among these.

If drying conditions are conditions required since water component in this water-based polyurethane resin-based adhesive evaporates, there will be no limitation in particular, generally it dries for 10 second-2 minutes at 60 - 150-degrees C.

However, over-drying, not only cause synthetic-resin film, fiber base, thermal deterioration of adhesive layer, and deterioration, it is not desirable in order to promote hardening reaction of water-based polyurethane resin and polyisocyanate compound and to start adhesive agent, moreover, when drying is insufficient, water component does not fully evaporate, float of epidermis layer, permeation of resin to fiber base is greatly.

Sufficient adhesive strength is not obtained.

It causes problem of these etc.

Drying conditions have desirable drying for 20 second-about 1 minute at 70 - 130 degrees C.

【0026】

かくして形成された接着剤層は、引き続き合成樹脂フィルムあるいは繊維基材と重ね合わせ、圧着ロールにより好ましくは $0.1 \sim 30 \text{ kgf/cm}^2$ の圧力でドライラミネートされ、十分な初期接着性を有する

繊維積層体、特に合成皮革が得られる。その後、引き続き、必要に応じて好ましくは $20 \sim 60^\circ\text{C}$ の雰囲気下でエージングさせる事により、水性ポリウレタン樹脂とポリイソシアネート化合物との硬化反応を完結させ、更に、強固な接着性、すなわち耐湿熱性、耐寒性、耐熱性、耐水接着性が得られる。

【0027】

また本発明により得られた繊維積層体、特に合成皮革は、更に、表面処理、揉み加工等の後加工をしても構わない。

【0028】

【実施例】

以下に本発明を実施例により説明するが、本発明は実施例のみに限定されるものではない。実施例中の「部」は、「重量部」を示す。

【0029】

[0026]

Adhesive layer formed in this way should laminate with synthetic-resin film or fiber base succeedingly, preferably dry laminate is carried out by pressure of $0.1\text{-}30\text{kgf/cm}^2$ with crimping roll, fiber laminated body which has sufficient initial-stage adhesion, especially synthetic leather are obtained.

After that, it completes hardening reaction of water-based polyurethane resin and polyisocyanate compound succeedingly by preferably making it age in $20 - 60\text{-degree C}$ ambient atmosphere as required.

Furthermore, firm adhesion, i.e., moisture and heat resistance, low temperature resistance, heat resistance, and water-resistant adhesion are acquired.

[0027]

Moreover, fiber laminated body obtained by this invention, especially synthetic leather may carry out post processings, such as surface treatment and rolling machining, further.

[0028]

[EXAMPLES]

Example demonstrates this invention below. This invention is not limited only to Example. "Part" in Example shows "weight-part."

[0029]



繊維基材（以下基材という）の
作成例

（基材 1）市販のナイロントリ
コット起毛布

（基材 2）市販のテترون／レ
ーヨン起毛布を 10%DMF 水
溶液に浸漬し、ウェットピック
アップが 80%となるように絞
り前処理を行った。その起毛布

上にクリスボン 8006HV

（溶剤系ポリウレタン樹脂 大
日本インキ化学工業(株)製）／
クリスボン MP-870（溶剤
系ポリウレタン樹脂 大日本イ
ンキ化学工業(株)製）／クリ
スボンアシスター SD-7（湿式
加工用成膜助剤 大日本インキ
化学工業(株)製）／クリスボン

アシスターSD-11（湿式加
工用成膜助剤大日本インキ化学
工業(株)製）／ダイラック L-
5442（黒顔料 大日本イン
キ化学工業(株)製）／DMF＝
70／30／1／1／1／10

0（部）で配合した配合液を 1,
000 g／m² 塗布した。塗布

後、直ちに 30℃に調整した 1
0%DMF 水溶液中に 5 分間浸
漬し、ポリウレタン樹脂を成膜
させた。次いで 60℃の温水中
で、DMF が完全に抽出される
まで 20 分間洗浄した。その後
マングルロールで絞り、120
℃の乾燥機で 20 分間乾燥し
た。

Example of creation of fiber base (henceforth
base)

(Base 1)

Commercial nylon tricot pile fabric

(Base 2)

It immerses commercial Tetron / rayon pile
fabric in DMF aqueous solution 10%, it drew
that wet pickup became 80%, and performed
pretreatment.

It is CRISVON SD-7 (film-forming assisting
agent for wet machining) on the same pile
fabric. 8006HV (made by solvent-based
polyurethane-resin Dainippon Ink & Chemicals,
Inc.) / CRISVON MP-870 (made by
solvent-based polyurethane-resin
Dainippon Ink & Chemicals, Inc.) / CRISVON
assistor

Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make /
CRISVON assistor SD-11 (film-forming
assisting-agent Dainippon Ink & Chemicals, Inc.
make for wet machining) / die rack

Compounded liquid mixed by L-5442 (made by
black-colors Dainippon Ink & Chemicals, Inc.) /
DMF=70/30/1/1 / 1/100 (part)

It 1,000 g /m²-applied.

It immersed for 5 minutes after spreading in
10% DMF aqueous solution immediately
adjusted to 30 degrees C, and formed
polyurethane resin into a film.

Subsequently, in 60-degree C warm water, it
washed for 20 minutes until DMF was extracted
completely.

After that, it drew with mangle roll, and dried for
20 minutes with 120-degree C drying machine.

【0030】

(基材3) 目付100 g/m² (Base 3)

のポリエステル不織布にクリス
ボン MP-105 (溶剤系ポリ
ウレタン樹脂 大日本インキ化
学工業(株)製) / ダイラック L
-6001 (黒顔料 大日本イ
ンキ化学工業(株)製) / DMF /

=100/5/100 (部) で Die rack

[0030]

(Base 3)

It is CRISVON to polyester nonwoven fabric of
fabric-weight 100 g/m²

MP-105

(Made by solvent-based polyurethane-resin
Dainippon Ink & Chemicals, Inc.)

Die rack

配合した配合液を含浸し、不織
布厚の90%の厚みで絞った。

L-600

1

絞り後直ちに30℃に調整した
10%DMF水溶液中に5分間
浸漬しポリウレタン樹脂を成膜

(Made by black-colors Dainippon Ink &
Chemicals, Inc.)

/

させた。次いで60℃の温水中
でDMFが完全に抽出されるま
で20分間洗浄した。その後マ
ングルロールで絞り、120℃
の乾燥機で20分間乾燥した。

DMF=100/5/100 (part)

It impregnated mixed compounded liquid and
drew by 90% of thickness of nonwoven-fabric
thickness.

In 10% DMF aqueous solution immediately
adjusted to 30 degrees C after dapple, it
immersed for 5 minutes and formed
polyurethane resin into a film.

Subsequently, it washed for 20 minutes until
DMF was completely extracted in 60-degree C
warm water.

After that, it drew with mangle roll, and dried for
20 minutes with 120-degree C drying machine.

【0031】

(基材4) 基材3にクリスボン

MP-105 (溶剤系ポリウレタ
ン樹脂 大日本インキ化学工業
(株)製) / クリスボン MP-28
5 (溶剤系ポリウレタン樹脂大
日本インキ化学工業(株)製) /
クリスボンアシスター SD-7

[0031]

(Base 4)

It is CRISVON MP-105 (solvent-based
polyurethane resin) to base 3. /CRISVON by
Dainippon Ink & Chemicals, Inc. MP-285 (made
by solvent-based polyurethane-resin Dainippon
Ink & Chemicals, Inc.) / CRISVON assistor
SD-7 (Film-forming assisting-agent

(湿式加工用成膜助剤 大日本インキ化学工業(株)製) / クリスボンアシスターSD-17 (湿式加工用成膜助剤 大日本インキ化学工業(株)製) / ダイラック L-6001 (黒顔料 大日本インキ化学工業(株)製) / DMF=60/40/2/3 / 20/60 (部) で配合した配合液を $1,000 \text{ g/m}^2$ 塗布した。塗布後直ちに 30°C に調整した 10% DMF 水溶液中に5分間浸漬しポリウレタン樹脂を成膜させた。次いで 60°C の温水中でDMFが完全に抽出されるまで20分間洗浄した。その後マングルロールで絞り、 120°C の乾燥機で20分間乾燥した。

Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make for wet machining) / CRISVON assistor SD-17 (film-forming assisting agent for wet machining) / die rack by Dainippon Ink & Chemicals, Inc. It $1,000 \text{ g/m}^2$ -applied compounded liquid mixed by L-6001(made by black-colors Dainippon Ink & Chemicals, Inc.)/DMF=60/40/2/3 (part). In 10% DMF aqueous solution immediately adjusted to 30°C after spreading, it immersed for 5 minutes and formed polyurethane resin into a film. Subsequently, it washed for 20 minutes until DMF was completely extracted in 60°C warm water. After that, it drew with mangle roll, and dried for 20 minutes with 120°C drying machine.

【0032】

(基材5) 目付 100 g/m^2 のナイロン不織布にインプラニール DLV (水性ポリウレタン樹脂 バイエル社製) / MT-30 (感熱凝固剤 大日本インキ化学工業(株)製) / 水=50/4/46 (部) となるように配合した配合液を含浸し、不織布厚の90%の厚みで絞った。絞り後、直ちに 90°C の飽和蒸気中に1分間静置し、ポリウレタン樹脂を凝固させた。次いで 120°C の乾燥機で20分間乾燥した。

[0032]

(Base 5)

It is INPURANIIRU to nylon nonwoven fabric of fabric-weight 100 g/m^2 . It impregnates compounded liquid mixed so that it might be set to DLV(made by water-based polyurethane-resin Bayer)/MT-30 (made by thermosensitive coagulant Dainippon Ink & Chemicals, Inc.) / water =50/4/46 (part), it drew by 90% of thickness of nonwoven-fabric thickness.

It stands for 1 minute in 90°C saturated steam immediately after diaphragm, it coagulated polyurethane resin.

Subsequently, it dried for 20 minutes with 120°C drying machine.



【0033】

(基材6)市販のテトロン/レーヨン起毛布に、インプラニールDLV(水性ポリウレタン樹脂 バイエル社製)/F-1(整泡剤 大日本インキ化学工業(株)製)/4%カルボキシメチルセルロース水溶液=100/5/1(部)となるように配合した配合液を機械発泡(発泡倍率2倍)させたものを1000g/m²塗布した。塗布後直ちに100℃の乾燥機で弱風下4分間、150℃の乾燥機で強風下3分間乾燥を行った。得られた基材を温度130℃で熱カレンダー処理した。

[0033]

(Base 6)

To commercial Tetron / rayon pile fabric, it is INPURANIIRU It 1000 g /m²-applied that to which it carried out machine foaming (expansion-ratio double) of the compounded liquid mixed so that it might be set to DLV(made by water-based polyurethane-resin Bayer)/F-1(made by foam-regulating-agent Dainippon Ink & Chemicals, Inc.)/4% carboxymethylcellulose aqueous solution =100/5/1 (part).

Immediately after spreading, with 100-degree C drying machine, under breeze, for 4 minutes, 150-degree C drying machine performed drying for bottom 3 minutes of strong wind.

It carried out heat calender treatment of the obtained base at temperature of 130 degrees C.

【0034】

(基材7)基材5を用いた他は基材6と同様に加工を行った。

[0034]

(Base 7)

It used base 5 and also performed machining like base 6.

【0035】

(実施例1)インプラニールDLV(水性ポリウレタン樹脂 バイエル社製)/インプラニールDLF(水性ポリウレタン樹脂 バイエル社製)/DEXCEL HR(水分散性黒顔料 大日本インキ化学工業(株)製)/ハイドランWLアシスターW1(レベリング剤 大日本インキ化学工業(株)製)/ハイドラン

[0035]

(Example 1)

INPURANIIRU DLV (made by water-based polyurethane-resin Bayer)

INPURIIRU

DLF(made by water-based polyurethane-resin Bayer)/DEXCEL HR (made by water-dispersible black-colors Dainippon Ink & Chemicals, Inc.) / Hydran WL Reed star W1 (made by leveling-agent Dainippon Ink & Chemicals,

WL アシスターD1 (消泡剤 Inc.) / Hydran WL Reed star D1 (made by
 大日本インキ化学工業(株)製) antifoamer Dainippon Ink & Chemicals, Inc.)
 / ハイドラン WL アシスター / Hydran WL Compounded liquid for
 T1 (ウレタン系増粘剤 大日 epidermis layers (synthetic-resin film) mixed by
 本インキ化学工業(株)製) = 7 assistor T1(made by urethane type thickener
 0 / 30 / 15 / 0.2 / 0.3 Dainippon Ink & Chemicals, Inc.)
 / 2 (部) で配合した表皮層 (合 =70/30/15/0.2/0.3/2 (part)
 成樹脂フィルム) 用配合液を離 It applied by 100 micrometer (wet) of spreading
 型紙 (DN-TP-APW DE- thickness on release paper (DN-TP-APW DE-7
 7 大日本印刷・味の素製) 上に Dai Nippon Printing and Ajinomoto make).
 塗布厚 100 μ m (wet) で It carries out predrying for 1 minute at 70
 塗布した。直ちにワーナーマチ degrees C by Warner Matisse immediately, after
 スで 70°C で 1 分間予備乾燥 that, it performed drying for 2 minutes at 120
 し、その後 120°C で 2 分間乾 degrees C, and obtained polyurethane-resin
 燥を行いポリウレタン樹脂フイ film (henceforth epidermis layer).
 ルム (以下表皮層という) を得 It is Hydran on it. WLA 301 (softening
 た。その上にハイドラン WLA temperature by water-based polyurethane-resin
 301 (水性ポリウレタン樹脂 Dainippon Ink & Chemicals, Inc. of 40 degrees
 大日本インキ化学工業(株)製 C or less)
 軟化温度 40°C 以下、50°C で 50-degree C melt viscosity of 60,000 Pa.s /
 の熔融粘度 60,000 Pa.s Hydran
 s) / ハイドラン WL アシス WL
 ターC1 (水分散性ポリイソシ Reed star C1
 アネート固形分 100 wt%, N (100 wt% of water-dispersible polyisocyanate
 CO 含量 16 ~ 18 wt% 大日 solid contents, NCO content of 16 to 18 wt%
 本インキ化学工業(株)製) / ハ Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make)
 イドラン WL アシスターT1 /
 (ウレタン系増粘剤 大日本イ Hydran WL Reed star T1(made by urethane
 ンキ化学工業(株)製) = 100 type thickener Dainippon Ink & Chemicals,
 / 10 / 2 (部) で配合した接 Inc.) =100/10/2
 着剤配合液を塗布厚 120 μ m It applied adhesive compounded liquid mixed in
 (wet) で塗布した。塗布後 (part) by 120 micrometer (wet) of spreading
 ワーナーマチスで 70°C で 1 thickness.
 分間乾燥を行い、乾燥直後に基材 Warner Matisse after spreading performed
 1 の貼り合わせ (ドライラミネ drying for 1 minute at 70 degrees C, and it
 ート) を行った。その後、12 performed bonding (dry laminate) of base 1

0℃で2分間キュアリングを行い、さらに40℃で2日間エージングを行い、離型紙から剥離し、繊維積層体（以下加工布という）を得た。尚、本接着剤の硬化皮膜の軟化温度を測定したところ170℃であった。

immediately after drying.
After that, it performs curing for 2 minutes at 120 degrees C, and further, it performs aging for two days at 40 degrees C, and exfoliates from release paper, it obtained fiber laminated body (henceforth machining cloth).
In addition, when softening temperature of hardened film of this adhesive was measured, it was 170 degrees C.

【0036】

（実施例2）貼り合わせに基材2を使用した以外は、実施例1と同様に加工を行った。

[0036]

(Example 2)

It performed machining like Example 1 other than having used base 2 for bonding.

【0037】

（実施例3）貼り合わせに基材3を使用した以外は、実施例1と同様に加工を行った。

[0037]

(Example 3)

It performed machining like Example 1 other than having used base 3 for bonding.

【0038】

（実施例4）貼り合わせに基材4を使用した以外は、実施例1と同様に加工を行った。

[0038]

(Example 4)

It performed machining like Example 1 other than having used base 4 for bonding.

【0039】

（実施例5）貼り合わせに基材5を使用した以外は、実施例1と同様に加工を行った。

[0039]

(Example 5)

It performed machining like Example 1 other than having used base 5 for bonding.

【0040】

（実施例6）貼り合わせに基材6を使用した以外は、実施例1と同様に加工を行った。

[0040]

(Example 6)

It performed machining like Example 1 other than having used base 6 for bonding.

【0041】

[0041]



(実施例7) 貼り合わせに基材 7を使用した以外は、実施例1と同様に加工を行った。

(Example 7)
It performed machining like Example 1 other than having used base 7 for bonding.

【0042】 (実施例8) 接着剤配合液をハイドラン WLA 302 (水性ポリウレタン樹脂 大日本インキ化学工業(株)製 軟化温度40℃以下、50℃での熔融粘度50,000 Pa・s) / ハイドラン WL アシスターC1 (水分散性ポリイソシアネート / 固形分100wt%, NCO含量16~18wt% 大日本インキ化学工業(株)製) / ハイドラン WL アシスターT1 (ウレタン系増粘剤 大日本インキ化学工業(株)製) = 100 / 10 / 2 (部) で配合した以外は実施例1と同様に加工を行った。尚、本接着剤の硬化皮膜の軟化温度を測定したところ180℃であった。

[0042] (Example 8)
It is Hydran about adhesive compounded liquid, WLA 302 (Softening temperature by water-based polyurethane-resin Dainippon Ink & Chemicals, Inc. of 40 degrees C or less, melt viscosity of 50,000 Pa.s in 50 degrees C) / Hydran WL Reed star C1 (100 wt% of water-dispersible polyisocyanate solid contents, NCO content of 16 to 18 wt% Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make) / Hydran WL Reed star T1 (Made by urethane type thickener Dainippon Ink & Chemicals, Inc.) It performed machining like Example 1 other than having mixed by =100/10/2 (part).
In addition, when softening temperature of hardened film of this adhesive was measured, it was 180 degrees C.

【0043】 (実施例9) クリスボン 736 7SL (溶剤系ポリウレタン樹脂 大日本インキ化学工業(株)製) / ダイラック L-5442 (黒顔料 大日本インキ化学工業(株)製) / MEK / DMF = 100 / 15 / 30 / 10 (部) で配合した表皮層用配合液を離

[0043] (Example 9)
CRISVON 7367SL (Made by solvent-based polyurethane-resin Dainippon Ink & Chemicals, Inc.) Die rack L-5442 (Made by black-colors Dainippon Ink & Chemicals, Inc.)

型紙 (DN-TP-APT フラット 大日本印刷(株)・味の素(株) 製) 上に塗布厚 $80\text{ }\mu\text{m}$ (wet) で塗布した。直ちにワーナーマチスで 70°C で 1 分間予備乾燥し、その後 120°C で 2 分間乾燥を行い表皮層を得た。その後の接着層の配合、加工は実施例 1 と同様に行った。

It is release paper about compounded liquid for epidermis layers mixed by /MEK/DMF=100/15/30/10 (part). (DN-TP-APT Flat Dai Nippon Printing Co., Ltd. and Ajinomoto Co., Inc. make) Above It applied by 80 micrometer (wet) of spreading thickness. It carries out predrying for 1 minute at 70 degrees C by Warner Matisse immediately, after that, it performed drying for 2 minutes at 120 degrees C, and obtained epidermis layer. It performed blending of subsequent adhesive layer, and machining like Example 1.

【0044】

(比較例 1) 表皮層は実施例 1 と同様に加工を行った。また接着剤配合液も実施例 1 と同様に配合した。この接着剤配合液を表皮層上に塗布厚 $120\text{ }\mu\text{m}$ (wet) で塗布した。塗布後直ちに基材 1 の貼り合わせ (ウェットラミネート) を行った。貼り合わせ後、ワーナーマチスで 120°C で 2 分間乾燥を行い、さらに 40°C で 2 日エージングを行い、離型紙から剥離し加工布を得た。

[0044]

(Comparative Example 1)

Epidermis layer performed machining like Example 1.

Moreover, it mixed adhesive compounded liquid as well as Example 1.

It applied this adhesive compounded liquid by 120 micrometer (wet) of spreading thickness on epidermis layer.

It performed bonding (wet lamination) of base 1 immediately after spreading.

Warner Matisse performed drying for 2 minutes at 120 degrees C after bonding, and further, it performed aging at 40 degrees C on the 2nd, exfoliated from release paper, and obtained machining cloth.

【0045】

(比較例 2) 接着剤配合液を実施例 8 と同様とした以外は比較例 1 と同様に加工を行った。

[0045]

(Comparative Example 2)

It performed machining like Comparative Example 1 other than having made adhesive compounded liquid be the same as that of

Example 8.

【0046】

[0046]

(比較例3) 実施例1において
 接着剤配合液よりハイドラン
 WL アシスターC1 (水分散性
 ポリイソシアネート 固形分1
 00wt%, NCO含量16~1
 8wt% 大日本インキ化学工業
 (株)製)を除いた以外は実施例
 1と同様に加工を行った。

(Comparative Example 3)
 Set in Example 1, adhesive compounded liquid,
 hydran WL Reed star C1
 (100 wt% of water-dispersible polyisocyanate
 solid contents, NCO content Dainippon Ink &
 Chemicals, Inc. make of 16 to 18 wt%)
 It performed machining like Example 1 other
 than having excluded this.

【0047】

[0047]

【表1】

[TABLE 1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
接着剤	100	100	100	100	100
	(WLA 301)	(WLA 301)	(WLA 301)	(WLA 301)	(WLA 301)
架橋剤	10	10	10	10	10
	(アシスター C1)	(アシスター C1)	(アシスター C1)	(アシスター C1)	(アシスター C1)
表皮層	水系	水系	水系	水系	水系
基材	1	2	3	4	5
接着方法	ドライラミネート	ドライラミネート	ドライラミネート	ドライラミネート	ドライラミネート
表皮の状態	○	○	○	○	○
剥離強度(kg/cm)	2.02	2.30	3.08	3.00	3.05
剥離部分	表皮・基材	湿式層	材破	湿式層	材破
加工布風合	○	○	○	○	○

Example 1 - 5

Adhesive

Crosslinker

Assistor-C1

Epidermis layer Water-based

Base

The bond method Dry laminate

State of epidermis

Peeling_strength

Exfoliation part Epidermis-base Wet layer Material break

Process cloth texture.

【 0 0 4 8 】

[0048]

【表 2】

[TABLE 2]

	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
接着剤	100	100	100	100
	(WLA 301)	(WLA 301)	(WLA 302)	(WLA 301)
架橋剤	10	10	10	10
	(7シスター-C1)	(7シスター-C1)	(7シスター-C1)	(7シスター-C1)
表皮層	水系	水系	水系	溶剤系
基材	6	7	1	1
接着方法	ドライシート	ドライシート	ドライシート	ドライシート
表皮の状態	○	○	○	○
剥離強度(kg/cm)	2.80	2.82	2.00	2.08
剥離部分	発泡層	発泡層	表皮-基材	表皮-基材
加工布風合	○	○	○	○

Example 6 - 9

Adhesive

Crosslinker

Epidermis layer

Base

The bond method

State of epidermis

Peeling_strength

Exfoliation part Foaming layer Epidermis-base

Process cloth texture

【0049】

[0049]

【表3】

[TABLE 3]

	比較例 1	比較例 2	比較例 3
接着剤	100	100	100
	(WLA 301)	(WLA 302)	(WLA 301)
架橋剤	10	10	0
	(アシスター C1)	(アシスター C1)	
表皮層	水系	水系	水系
基材	1	1	1
接着方法	ウェットラミネート	ウェットラミネート	ドライラミネート
表皮の状態	×	×	○
剝離強度(kg/cm)	1.88	1.78	0.80
剝離部分	表皮-基材	表皮-基材	表皮-基材
加工布風合	×	×	○

Comparative Example 1 - 3

Adhesive

Crosslinker

(Assistor C1)

Epidermis layer Water-based

Base

The bond method Wet lamination

State of epidermis

Peeling_strength

Exfoliation part Epidermis-base

【0050】

[0050]

〔評価基準〕

[Evaluation standard]

表皮の状態：加工布の表皮表面の状態（凹凸）を観察した。
 <判定>○：凹凸なし ×：凹

State of epidermis: It observed state on surface of epidermis of machining cloth (concave-convex).

凸あり

<Evaluation>

CIRCLE: With no concave-convex *: It is concave-convex.

【0051】

剥離強度 : 2.5 cm幅のホットメルトテープ(BW-2 サン化成製)を試料表面(合成樹脂フィルム面)に置いて150℃で加熱し、ホットメルトテープを接着した。ホットメルトテープの幅に沿って試料を切断した。この試料の一部を剥離し、基材とホットメルトテープをチャックで挟み、オートグラフ(島津製作所製)で剥離強度を測定した。得られたデータの平均値を求め、1 cm幅に換算した。

[0051]

Peeling_strength It puts hot-melt tape (BW-2 product made from Sun chemical conversion) of 2.5-cm width on sample surface (synthetic-resin film plane), and heats at 150 degrees C, it attached hot-melt tape. It cut sample along width of hot-melt tape. It exfoliated in a part of this sample, sandwiched base and hot-melt tape by fastener, and measured peeling_strength in auto diagrammatic chart (made by Shimadzu). It calculated average value of obtained data and converted into 1-cm width.

【0052】

剥離部分 : 上記剥離強度試験の試験後の試料を観察し、剥離部分を確認した。

[0052]

Exfoliation part : It observes sample after trial of the above-mentioned peeling_strength trial, it checked exfoliation part.

【0053】

加工布風合 : 加工布を触感により評価した。

[0053]

Machining cloth texture: Tactile sense evaluated machining cloth.

<判定>○ : ソフト × : ハード

<Evaluation>

CIRCLE: Soft *: Hard(ware)

【0054】**[0054]****【発明の効果】**

かくして本発明により得られる水性ポリウレタン樹脂系接着剤を用いた繊維積層体の製造方法

[ADVANTAGE OF THE INVENTION]

Manufacturing method of fiber laminated body using water-based polyurethane resin-based adhesive obtained by this invention in this way,

は、有機溶媒を全く含まないあるいはほとんど含まない繊維積層体、特に合成皮革の製造が可能となり、表面状態、剥離強度、風合に優れた繊維積層体、特に合成皮革を提供できる。

organic solvent is not included at all, or hardly included fiber laminated body, particularly manufacture of synthetic leather is attained, it can provide surface state, peeling_strength, fiber laminated body excellent in texture, especially synthetic leather.

THOMSON DERWENT TERMS AND CONDITIONS

Thomson Derwent shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Derwent translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.

Derwent Information Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our home page:

["THOMSONDERWENT.COM"](http://THOMSONDERWENT.COM) (English)

["WWW.DERWENT.CO.JP"](http://WWW.DERWENT.CO.JP) (Japanese)